

96-112845/12
NIPPON GOSEI GOMU KK
94.04.27 94JP-112253 (96.01.16) C08L 51/08, C08K 3/00, 3/22, C08L 67/02, 101/00, C08K 5/00, C08L 51/04 (C08L 51/08, 51:04, 67:02, 101:02)
Thermoplastic resin compsn. for electronic instrument moulding material parts - comprises poly:organo:siloxane resin, aromatic polyester, vinyl copolymer, inorganic filler, flame retardant and antimony cpd., for dimensional stability.
C96-035541

Addnl. Data: 95.01.27 95JP-031711

Thermoplastic resin compsn. (I) comprises (A) 94.9-10 wt. % thermoplastic polyorganosiloxane resin (A1) prepd. by graft copolymerisation of vinyl monomer(s) to (a) polyorganosiloxane resin opt. modified by grafting agent, or copolymer (A2) of vinyl monomer(s) to rubbery polymer (a') except (a); (B) 5-70 wt. % aromatic polyesters with intrinsic viscosity 0.5-1.4; (C) 0.1-20 wt. % vinyl copolymer(s) having vinyl monomer unit having functional gp(s). of hydroxyl-, epoxy-, carboxyl-, carboxylic anhydride-, oxazoline- and amino-gps., where (A)+(B)+(C) = 100 pts. wt.; and opt. (D) 1-40 pts. wt. inorganic filler; (C) 1-30 pts. wt. flame retardant; and (F) 0-15 pts. wt. Sb cpd(s)..

A(4-D1, 4-F1, 5-E1A2, 6-AB, 7-A4D, 7-A4F, 10-C3, 12-D5, 12-E1)

USE

Used as moulding material for prepn. of parts and/or housing of electr(on)ic or office automation instruments, etc.

ADVANTAGE

(I) has high dimensional stability and gives moulded articles with high rigidity, flame retardancy, sliding property and resistance to fatigue, etc.

PREFERRED MATERIALS

vinyl monomer(s) The vinyl monomer(s) is a compsn. comprising aromatic vinyl cpd(s). (opt. styrene), cyanovinyl cpd(s). (opt. acrylonitrile), (meth)acrylic acid ester(s) (opt. methyl methacrylate) or carboxylic anhydride(s), maleimide(s).

(A1) is e.g. graft copolymer of compsn. of styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate and N-phenyl maleimide to octamethyl cyclotetrasiloxane modified by p-vinylphenyl dimethoxysilane. (A2) is e.g. "MS-NA" (RTM: maleic anhydride-styrene copolymer). (B) is e.g. "Juranex 101FP" (RTM).

JP 08012846-A+

(C) is styrene/acrylonitrile/glycidyl methacrylate = 63/27/10 (wt./wt.) terpolymer (C1).
 (D) is e.g. "A 9000" (RTM: carbon fibre) or "ECS-03-T-34" (RTM: glass fibre).
 (E) is tetrabromobisphenol A, "Syntex RB-100" (RTM) etc.

PREPARATION

(I) is prepd. by blending the essential components and opt. component(s) and other opt. additive(s) (fibrous filler, stabiliser, colourant etc.) and kneading the mixt. at e.g. 200-240°C.

EXAMPLE

(1) 25 pts. wt. graft polymer of styrene-acrylonitrile compsn. to polyorganosiloxane, (2) 19 pts. wt. styrene/acrylonitrile = 75/25 copolymer, (3) 50 pts. wt. polybutylene terephthalate ("Juranex 101FP"), and (4) (C1) 6 pts. wt. were blended and the mixt. was kneaded at 200-240°C and pelletised to obtain (I) pellets.
 (16pp129DwgNo.0/0)

JP 08012846-A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12846

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/08	L L T			
C 0 8 K 3/00	L L S			
3/22				
5/00				

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-31711

(22) 出願日 平成7年(1995)1月27日

(31) 優先権主張番号 特願平6-112253

(32) 優先日 平6(1994)4月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 後守 誠一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 菱川 英海

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 伊藤 由樹子

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、成形収縮が小さく、摺動性、耐疲労性、さらには剛性および/または難燃性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【構成】 (A) ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂10～94.9%、(B) 芳香族ポリエステル5～70%および(C) 官能基含有共重合体0.1～20%を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) グラフト交叉剤を 0~50 重量% 共縮合したポリオルガノシロキサン (a) 5~90 重量% の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ) アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体成分 (b) 95~10 重量% [ただし、(a) + (b) = 100 重量%] を重合して得られるポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂 (A-1)、あるいは該 (A-1) 成分と、必要に応じて上記 (a) 成分以外のゴム状重合体 (a') の存在下または非存在下に上記単量体成分 (b) を重合して得られる (ゴム変性) 熱可塑性樹脂 (A-2) 94.9~10 重量%、(B) オークロロフェノール溶媒中における 25℃ の極限粘度が 0.5~1.4 の芳香族ポリエステル 5~70 重量%、ならびに (C) 水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、オキサゾリン基およびアミノ基の群から選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する官能基含有ビニル系単量体を含む官能基含有共重合体 0.1~20 重量% を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部および (D) 無機充填剤 1~40 重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部、(E) 難燃剤 1~30 重量部および (F) アンチモン化合物 0~15 重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部、(D) 無機充填剤 1~40 重量部、(E) 難燃剤 1~30 重量部および (F) アンチモン化合物 0~15 重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、成形収縮が小さく摺動性、耐疲労性、さらには剛性および/または難燃性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【従来の技術】 従来よりギヤー、軸受け、キーボード、家電製品スライド部などの摺動部材の材料としてポリオキシメチレン、ナイロン 6、ナイロン 6,6 などが知られている。これらの材料は、優れた摺動性を有するが、成形時の成形収縮が大きく、そのため寸法安定性に劣り、大型あるいは肉厚の成形品ではヒズミ、変形が生じる。したがって、このことがこれらの材料の寸法精度が要求される用途、大型あるいは肉厚が要求される用途の成形品の成形材料とするときの大きな支障となっている。一方、寸法安定性を改良し、かつ摺動性を付与したシリコンオイル添加 ABS 樹脂があるが、上記の結晶性ポリマー材料と比べ、摺動性、耐疲労性の点で大幅に劣り、これらの品質が要求されるギヤー、軸受けの用途には使用できないのが現状であり、寸法安定性が良く耐

2

摺動性、耐疲労性のある材料が望まれている。また、上記の結晶性ポリマーは、剛性、硬度が十分でないため、高剛性、高硬度、寸法精度、大型、肉厚などが要求されるシャーシーなどの用途に使用できず、現在は金属材料が用いられている。金属材料は軽量化、摺動性、耐久性、生産性において十分でなく、金属材料に代わる樹脂材料の開発が望まれている。上記の結晶性ポリマーの成形収縮、剛性、硬度を改良する方法としてガラス繊維を添加した材料が開発されているが、樹脂の剛性、硬度が改良され成形収縮も小さくなるが、成形収縮の改良は未だ十分とはいえない。また、上記の結晶性ポリマー材料は、電気製品、複写機、各種機器、OA 機器などにおいてギヤー、軸受などの用途に使用されているが、最近、使用時の火災防止の面から難燃性が必要となっている。難燃性を付与する一般的な方法は、難燃剤を添加することにある。前記ポリオキシメチレンは燃えやすく、難燃剤を添加しても十分な難燃効果が得られないし、ナイロン 6、ナイロン 6,6 においても、難燃性が未だに十分でない。また、上記のシャーシーなど高剛性を必要とする用途でも難燃性が要望されているが、高剛性を有した難燃性の樹脂がないのが現状である。このように成形収縮が小さく、かつ摺動性、耐疲労性の優れた樹脂、さらに加えて剛性および/または難燃性に優れた樹脂が現在要望されているものの、存在しなかったといつてよい。

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、成形収縮が小さく、摺動性、耐疲労性、さらには剛性および/または難燃性にも優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0002】

【課題を解決するための手段】 ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂は、成形収縮が小さく摺動性の優れた材料である (特開平 2-8209) が、耐疲労性はポリオキシメチレンのような結晶性ポリマー材料におよばない。このポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂に、芳香族ポリエステルを加え、相溶化剤である特定の共重合体を加えた熱可塑性樹脂組成物が、驚くべきことにポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂や芳香族ポリエステル各々単身よりも摺動性が飛躍的に向上し、かつ耐疲労性がポリオキシメチレンなど、結晶性ポリマー並に向上することを見出した。さらに、上記熱可塑性樹脂組成物に無機充填剤を加えた樹脂組成物は、結晶性ポリマー材料よりも成形収縮が小さく、優れた高剛性樹脂材料であることを見出した。また、上記熱可塑性樹脂組成物に難燃剤、およびアンチモン化合物を加えた樹脂組成物は、結晶性ポリマー材料よりも優れた難燃性樹脂材料であることを見出した。これらの知見から、ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂をベースとし、成形収縮が小さく、極めて優れた摺動性および耐疲労性、さらには優れた剛性および/または難燃性を有する熱可塑性樹脂組成

物の発明に到達した。すなわち本発明は、(A) グラフト交叉剤を0~50重量%共縮合したポリオルガノシロキサン (a) 5~90重量%の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ) アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分 (b) 95~100重量% [ただし、(a) + (b) = 100重量%] を重合して得られるポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂 (A-1)、あるいは該 (A-1) 成分と、必要に応じて上記 (a) 成分以外のゴム状重合体 (a') の存在下または非存在下に上記単量体成分 (b) を重合して得られる (ゴム変性) 熱可塑性樹脂 (A-2) 94.9~100重量%、(B) o-クロロフェノール溶媒中における25℃の極限粘度が0.5~1.4の芳香族ポリエステル5~70重量%、ならびに (C) 水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、オキサゾリン基およびアミノ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有ビニル系単量体を含む官能基含有共重合体0.1~20重量%を含有してなる熱可塑性樹脂組成物 (以下「第1組成物」ともいう。) を提供するものである。また本発明は、上記第1組成物100重量部および (D) 無機充填剤1~40重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物 (以下「第2組成物」ともいう。) を提供するものである。また本発明は、上記第1組成物100重量部、(E) 難燃剤1~30重量部および (F) アンチモン化合物0~15重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物 (以下「第3組成物」ともいう。) を提供するものである。また本発明は、上記第1組成物100重量部、(D) 無機充填剤1~40重量部、(E) 難燃剤1~30重量部および (F) アンチモン化合物0~15重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物 (以下「第4組成物」ともいう。また、上記第1組成物、第2組成物、第3組成物および第4組成物を総称して、単に「樹脂組成物」ともいう。) を提供するものである。以下、本発明の樹脂組成物を各組成物に分けて説明する。

第1組成物

本発明に使用される (A) 成分は、ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂 (A-1) に、必要に応じて (ゴム変性) 熱可塑性樹脂 (A-2) を含有してなる重合体組成物である。

【0003】本発明のポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂 (A-1) に使用されるポリオルガノシロキサン (a) は、オルガノシロキサン (I) または (I) とグラフト交叉剤 (II) とを縮合して得られる。ここで、オルガノシロキサン (I) としては、例えば一般式 $R^1 \cdot SiO_{(n-1)/2}$ (式中、 R^1 は置換または非置換の1価の炭化水素基であり、nは0~3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状ま

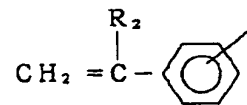
たは環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。このオルガノシロキサン

(I) の有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基などを挙げることができる。また、前記平均組成式中、nの値は0~3の整数である。オルガノシロキサン (I) の具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。なお、このオルガノシロキサン (I) は、あらかじめ縮合された、例えばポリスチレン換算の重量平均分子量が500~10,000程度のポリオルガノシロキサンであってもよい。また、オルガノシロキサン (I) が、ポリオルガノシロキサンである場合、その分子鎖末端は、例えば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されていてもよい。また、本発明で使用されるグラフト交叉剤 (II) は、例えば次のものを挙げることができる。

(イ)

【0004】

【化1】



【0005】(式中、 R^2 は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を示す) で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを併せ持つグラフト交叉剤。

(ロ) $R^3 \cdot SiO_{(3-p)/2}$ (式中、 R^3 はビニル基またはアリル基、pは0~2の整数を示す。)

具体例；ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン。

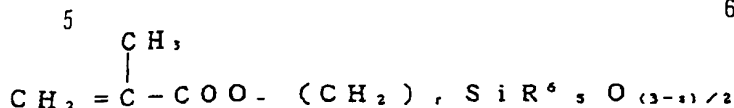
(ハ) $HSR^4 \cdot SiR^5 \cdot O_{(3-q)/2}$ (式中、 R^4 は炭素数1~18の2価または3価の飽和脂肪族炭化水素基、 R^5 は炭素数1~6の脂肪族不飽和基を含有しない1価の炭化水素基であり、qは0~2の整数を示す。)

具体例；γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン。

(ニ)

【0006】

【化2】



【0007】(式中、 R^6 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基、 r は1~6の整数、 s は0~2の整数を示す。)

具体例； γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン。

これらのグラフト交叉剤 (I I) のうち、特に好ましくは前記 (イ) で表わされる不飽和基とアルコキシシリル基とを併せ持つ化合物である。この (イ) グラフト交叉剤について、さらに詳述すると、前記一般式の R^2 としては、水素原子または炭素数1~6のアルキル基であるが、水素原子または炭素数1~2のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは水素原子またはメチル基である。これらの (イ) グラフト交叉剤としては、具体的には p -ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、1- (m -ビニルフェニル) メチルジメチルイソプロポキシシラン、2- (p -ビニルフェニル) エチレンメチルジメトキシシラン、3- (p -ビニルフェノキシ) プロピルメチルジエトキシシラン、3- (p -ビニルベンゾイロキシ) プロピルメチルジメトキシシラン、1- (o -ビニルフェニル) -1, 1, 2-トリメチル-2, 2-ジメトキシシラン、1- (p -ビニルフェニル) -1, 1-ジフェニル-3-エチル-3, 3-ジエトキシジシロキサン、 m -ビニルフェニル- [3- (トリエトキシシリル) プロピル] ジフェニルシラン、[3- (p -イソプロペニルベンゾイルアミノ) プロピル] フェニルジプロポキシシランなどのほか、これらの混合物を挙げることができる。(イ) グラフト交叉剤としては、好ましくは p -ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2- (p -ビニルフェニル) エチルメチルジメトキシシラン、3- (p -ビニルベンゾイロキシ) プロピルメチルジメトキシシランであり、さらに好ましくは p -ビニルフェニルメチルジメトキシシランである。この (イ) グラフト交叉剤を用いたものは、グラフト率の高いものが得られ、したがって一段と優れた本発明の目的とする組成物が得られる。このグラフト交叉剤 (I I) の使用割合は、(I) 成分と (I I) 成分の合計量中、0~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、さらに好ましくは0.5~5重量%であり、0.1重量%未満では得られるポリオルガノシロキサン (a) と単量体成分

(b) とのグラフト重合において高いグラフト率が得られず、その結果、ポリオルガノシロキサン (a) とグラフトされた (共) 重合体間の界面接着力が低下し、層状剥離が生じ、得られるポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂 (A-1) に十分な衝撃強度が得られない。したがって、グラフト交叉剤が0.1重量%未満の場合は、ラジカル重合開始剤として特に水素引き抜き能力の高い有機過酸化物を使用し、単量体成分 (b) をグラフトす

る必要がある。一方、グラフト交叉剤 (I I) の割合が50重量%を超えると、グラフト率は増大するが、グラフトされた (共) 重合体の重合がグラフト交叉剤 (I I) の増加とともに低下し、この (共) 重合体が低分子量となり、その結果、十分な衝撃強度が得られない。

【0008】ポリオルガノシロキサン (a) は、前記オルガノシロキサン (I) または (I) とグラフト交叉剤 (I I) とを、例えばアルキルベンゼンスルホン酸などの乳化剤の存在下にホモミキサーなどを用いて剪断混合し、縮合させることによって製造することができる。この乳化剤は、オルガノシロキサン (I) の乳化剤として作用するほか縮合開始剤となる。この乳化剤の使用量は、(I) 成分および (I I) 成分の合計量に対して、通常、0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%程度である。なお、この際の水の使用量は、(I) 成分および (I I) 成分100重量部に対して、通常、100~500重量部、好ましくは200~400重量部である。また、縮合温度は、通常、5~100℃である。なお、ポリオルガノシロキサン (a) の製造に際し、得られる樹脂の耐衝撃性を改良するために、第3成分として架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシランなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。この架橋剤の添加量は、オルガノシロキサン (I) およびグラフト交叉剤 (I I) の合計量に対して、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下程度である。なお、このようにして得られるポリオルガノシロキサン (a) のポリスチレン換算重量平均分子量は、通常、30,000~1,000,000、好ましくは50,000~300,000程度である。次に、このようにして得られるポリオルガノシロキサン (a) に、単量体成分 (b) をグラフト重合することにより、グラフト共重合体 [グラフトされていない (共) 重合体を含む] を含有するポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂 (A-1) が得られる。

【0009】本発明に使用される単量体成分 (b) は、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ) アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体である。ここで、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -ヒドロキシスチレン、 α -エチルスチレン、メチル- α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、スチレンスルホン酸

ナトリウムなどが挙げられる。これらのなかで、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。これらのなかで、アクリロニトリルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどが挙げられる。これらのなかで、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルが好ましい。酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸が好ましい。マレイミド系化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-(4-カルボキシフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドなどが挙げられる。これらのなかで、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。これらの単量体成分(b)は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0010】ポリオルガノシロキサン(a)の存在下で重合される単量体成分(b)の好ましい組み合わせは、以下のとおりである。

- (1) 芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物
- (2) 芳香族ビニル化合物/(メタ)アクリル酸エステル
- (3) 上記(1)/(メタ)アクリル酸エステル
- (4) 芳香族ビニル化合物/マレイミド系化合物
- (5) 上記(1)/マレイミド系化合物
- (6) 上記(2)/マレイミド系化合物
- (7) 上記(1)/酸無水物系単量体
- (8) 上記(2)/酸無水物系単量体
- (9) 上記(3)/酸無水物系単量体
- (10) 上記(4)/酸無水物系単量体

ポリオルガノシロキサン(a)に単量体成分(b)をグラフト重合する際の仕込み組成は、(a)成分5~90重量%、好ましくは10~60重量%、さらに好ましくは10~40重量%、(b)成分95~100重量%、好ましくは90~40重量%、さらに好ましくは90~60重量%〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕であり、(a)成分が5重量%未満では十分な撹動性、衝撃強度が得られず、一方(a)成分が90重量%を超えると外観不良や衝撃強度の低下を生じる。このようにして得られるポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(A-1)のグラフト率は、10重量%以上、好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上程度である。ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(A-1)のグラフト率が10重量%未満では、得られる組成

物の成形時の成形収縮が大きくなり、さらに外観不良、衝撃強度の低下が生じるので好ましくない。このグラフト率は、重合開始剤の量および種類、重合温度、重合方法などを適宜選択することにより、調整することができる。なお、ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(A-1)の製造時に用いるポリオルガノシロキサン(a)の平均粒子径は、好ましくは5,000オングストローム以下、さらに好ましくは4,000オングストローム以下、特に好ましくは3,000オングストローム以下である。この平均粒子径が5,000オングストロームを超えると、撹動性が十分でなく、また成形時の成形収縮が大きくなるので好ましくない。この際、使用するポリオルガノシロキサン(a)の平均粒子径は、該(a)成分の製造時に撹拌条件を選択することにより、あるいは各種粒子径の該(a)成分をブレンドすることにより、調整することができる。

【0011】本発明に使用されるポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(A-1)を製造するに際しては、例えばポリオルガノシロキサン(a)に単量体成分(b)を通常のラジカル重合によってグラフト重合し、グラフト共重合体を含有する組成物として得られる。ここで、ラジカル重合開始剤の種類によっては、前述のようにアルキルベンゼンスルホン酸により酸性となっているポリオルガノシロキサン(a)のラテックスを、アルカリで中和する必要がある。このアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエタノールアミン、トリエチルアミンなどが用いられる。また、ラジカル重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどの有機ハイドロパーオキシド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方/スルホキシレート処方の混合処方などの還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2-カルバモイルアザイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化化合物などを挙げることができ、好ましくは前記レドックス系の開始剤である。これらのラジカル重合開始剤の使用量は、使用される単量体成分

(b)100重量部に対し、通常、0.05~5重量部、好ましくは0.1~3重量部程度である。この際のラジカル重合法としては、乳化重合あるいは溶液重合によって実施することが好ましい。乳化重合に際しては、公知の乳化剤、前記ラジカル開始剤、連鎖移動剤などが使用される。ここで、乳化剤としては、オレイン酸カリウム、ロジン酸カリウムなどのアニオン系乳化剤、あるいはポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシ

エチレンアルキルアリルエーテルなどのノニオン系乳化剤の1種または2種以上を挙げることができる。乳化剤の使用量は、単量体成分(b)に対して、通常、0.5~5重量%程度である。連鎖移動剤としては、t-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化合物が、単量体成分(b)に対して、通常、0.02~1重量%使用される。乳化重合に際しては、ラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などのほかに、必要に応じて各種電解質、pH調整剤などを併用して、単量体成分(b)100重量部に対して、通常、水を100~500重量部と、前記ラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などを前記範囲内の量を使用し、重合温度5~100℃、好ましくは50~90℃、重合時間0.1~10時間の条件で乳化重合される。なお、乳化重合の場合は、オルガノシロキサン(I)または(I)とグラフト交叉剤(II)との縮合によって得られる、オルガノポリシロキサン(a)を含有するラテックスに、単量体成分(b)およびラジカル開始剤を加えることによって実施することもできる。一方、溶液重合の場合は、ポリオルガノシロキサン(a)および単量体成分(b)を、有機溶媒に溶解し、これにラジカル開始剤、必要に応じて連鎖移動剤、各種添加剤を加えてラジカル重合させる。この溶液重合で使用される有機溶媒としては、トルエン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどが挙げられる。溶液重合に際しては、ラジカル重合開始剤、必要に応じて連鎖移動剤などを併用して、単量体成分(b)100重量部に対して、通常、有機溶媒を80~500重量部と、前記ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤などを前記範囲内の量を使用し、重合温度5~150℃、好ましくは50~130℃、重合時間1~10時間の条件で溶液重合される。この溶液重合の場合は、乳化重合の場合よりも不純物を著しく減少することができる。

【0012】本発明に使用されるポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(A-1)は、乳化重合により製造した場合、通常の方法により凝固させ、得られた粉末を水洗したのち、乾燥することによって精製される。また、溶液重合の場合、水蒸気蒸溜によって未反応のモノマーと溶媒を留去したのち、得られる樹脂の塊を細かく砕いて乾燥することによって精製される。上記(A)成分には、ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(A-1)のほかに、必要に応じて上記(a)成分以外のゴム状重合体(a')の存在下に上記単量体成分(b)を重合して得られるゴム変性熱可塑性樹脂および/または上記単量体成分(b)を重合して得られる熱可塑性樹脂からなる(ゴム変性)熱可塑性樹脂(A-2)を配合してもよい。上記ゴム状重合体(a')としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソプレン、

ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体、エチレン-ブテン-1-（非共役ジエン）共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリルゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンラジアルテレブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、SEBSなどの水素添加ジエン系（ブロック、ランダム、およびホモ）重合体、ポリウレタンゴム、アクリルゴムなどが挙げられる。これらのなかで、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、エチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体、エチレン-ブテン-1-（非共役ジエン）共重合体、水素添加ジエン系重合体が好ましい。また、（ゴム変性）熱可塑性樹脂(A-2)に使用される単量体成分(b)は、上記ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(A-1)に使用される単量体成分(b)と同様である。上記（ゴム変性）熱可塑性樹脂(A-2)中のゴム状重合体(a')の含有率は、好ましくは5~80重量%、さらに好ましくは10~65重量%である。ゴム状重合体(a')の含有率が、5重量%未満の場合には耐衝撃性が十分でなく、一方80重量%を超えるとグラフト率、樹脂の表面光沢および成形加工性が低下する。また、（ゴム変性）熱可塑性樹脂(A-2)のグラフト率は、5~200重量%、好ましくは10~150重量%である。グラフト率が5重量%未満では、ゴム成分の添加効果が十分発揮されず、例えば十分な耐衝撃性が得られない。一方、200重量%を超えると、難燃時のドリッピング（溶融滴下）が起こりやすくなる。ここで、グラフト率は、材料1gを精秤採取し、これにアセトン20ccを加え、10時間振とうさせ、その後、回転数20,000rpmの遠心分離機を用いて可溶分と不溶分を分離し、不溶分を真空乾燥機で乾燥し、不溶分(X)を得た。一方、重合組成と重合転化率から不溶分(X)中のゴム量(R)を算出し、次式よりグラフト率を求めた値である。

$$\text{グラフト率}(\%) = [(X) - (R)] \times 100 / (R)$$

さらに、(A-2)成分中のマトリックス樹脂の極限粘度 $[\eta]$ （メチルエチルケトン中、30℃で測定）は、0.1~1.2dl/g、好ましくは0.2~0.8dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が0.1dl/g未満であると、衝撃強度が十分に発現されず、一方1.2dl/gを超えると、成形加工性が低下する。ここで、マトリックス樹脂とは、(A-2)成分中のグラフト化ゴム成分以外の樹脂成分のことであり、上記極限粘度 $[\eta]$ は、(A-2)成分のうち、メチルエチルケトン溶解分を常法に従って測定することによって求めた値である。このように、(A-2)成分は、上記ゴム状重合体(a')の存在下または非存在下に、単量体成分(b)を重合して得られる重合体もしくはそれらの混合組成物

である。上記(ゴム変性)熱可塑性樹脂(A-2)は、例えば①ゴム状重合体(a')の存在下に、単量体成分(b)を重合する方法、②ゴム状重合体(a')の存在下に、単量体成分(b)の一部を重合し、残りの単量体成分(b)を別途重合し、これらをブレンドするグラフト・ブレンド法、さらには、③上記①または②の方法において、ゴム状重合体(a')を使用しない製造方法、によって得られる。上記(A-2)成分の代表的な組成物は、ABS樹脂および/またはスチレンとアクリロニトリル共重合体(AS樹脂)とからなるゴム強化樹脂組成物を挙げることができる。

【0013】本発明で使用される上記(A)成分は、ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(A-1)に、必要に応じて(ゴム変性)熱可塑性樹脂(A-2)を組み合わせ使用されるが、両者の割合は、(A-1)成分が、5~100重量%、好ましくは5~95重量%、さらに好ましくは30~90重量%、特に好ましくは50~80重量%である。(A-1)成分が5重量%未満では、得られる組成物の撓動性が低下する。次に本発明に使用される(B)成分の芳香族ポリエステル(例としては、芳香族ジカルボン酸、エステルまたはそのエステル形成誘導体と、ジオールとを公知方法により縮合させて得られたものなどが挙げられる。前記芳香族ジカルボン酸の例としては、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、アジピン酸およびセバシン酸、ならびにそれらのエステル形成誘導体が挙げられる。前記ジオールの例としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの2~6個の炭素原子を有するポリメチレングリコール、または1,4-シクロヘキサジオール、ビスフェノールAおよびそれらのエステル形成誘導体が挙げられる。このようにして得られる芳香族ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ビスフェノールAイソフタレートなどが挙げられ、なかでもPBTが好ましい。かかる芳香族ポリエステルとしては、o-クロロフェノール溶媒中における25℃での極限粘度(η)25℃o-クロロフェノール、単位dl/g)が0.5~1.4のものであり、この範囲であると撓動性、耐疲労性のバランスが優れる。次に本発明に使用される(C)成分の官能基含有共重合体は、ゴム状重合体の存在下または非存在下、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、オキサゾリン基およびアミノ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有ビニル系単量体と他の共重合可能な単量体とのグラフト共重合体、あるいは共重合体である。また、官能基含有共重合体の官能基としては、好ましくは水酸基、エポキシ基、カルボキシル基およびオキサゾリン基であり、さらに好ましくは水酸基、エポキシ基およびオ

キサゾリン基であり、特に好ましくはエポキシ基およびオキサゾリン基であり、就中オキサゾリン基である。オキサゾリン基含有共重合体を使用すると、撓動性、耐疲労性のバランスが優れ、かつ良好な曲げ弾性率が得られ、特に好ましい。

【0014】水酸基含有ビニル系単量体としては、少なくとも1個の不飽和結合(二重結合、三重結合)を有し、かつヒドロキシル基を含有する化合物である。この代表的なものとしては、二重結合を有するアルコール、三重結合を有するアルコール、1価または2価の不飽和カルボン酸と非置換2価アルコールとのエステル、該不飽和カルボン酸の非置換3価アルコールとのエステル、非置換4価アルコールとのエステル、および非置換5価以上のアルコールとのエステルが挙げられる。この水酸基含有ビニル系単量体の代表例としては、3-ヒドロキシ-1-プロパン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、シス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、トランス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、シス-1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、トランス-1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルクロトネート、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルアクリレート、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルメタクリレート、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルメタクリレート、2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルアクリレート、2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルメタクリレートなどが挙げられる。これらのなかでも、2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましい。また、エポキシ基含有ビニル系単量体としては、分子中にオレフィンおよびエチレン系不飽和化合物と共重合可能な不飽和基と、エポキシ基をそれぞれ有する化合物である。このエポキシ基含有ビニル系単量体としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、ブテンカルボン酸エステル類、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチルペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、p-グリシジルスチレンなどが挙げられ、好ましくはグリシジルメタクリレートである。さらに、カルボキシル基含有ビニル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マレイン酸などが挙げられ、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。さらに、酸無水

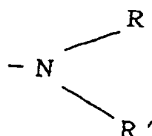
13

物基含有ビニル系単量体としては、上記単量体成分

(b) に用いられる酸無水物系単量体と同様であり、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、クロロ無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられ、好ましくは無水マレイン酸である。さらにオキサゾリン基含有ビニル系単量体としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4, 4-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリンなどが挙げられ、好ましいものとして2-ビニル-2-オキサゾリンが挙げられる。さらに、アミノ基含有ビニル系単量体としては、下記式

【0015】

【化3】



【0016】(式中、Rは水素原子、メチル基またはエチル基、R'は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルカノイル基、炭素数6~12のフェニル基、炭素数6~12のシクロアルキル基、またはそれらの誘導体を示す)で表されるアミノ基または置換アミノ基の少なくとも1種を有するビニル系単量体である。このアミノ基含有ビニル系単量体の具体例としては、アリルアミン、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピルおよびアミノスチレンなどが、工業的規模で経済的に入手できることから特に好ましく用いられる。以上の官能基含有ビニル系単量体は、1種単独または2種以上を併用することができる。

【0017】他の共重合可能な単量体としては、上記

(A)成分の製造において使用される芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド系化合物のほか、エチレン、ピロピレンなどのオレフィン、ブタジエン、イソプレン、クロロピレンなどの共役ジオレフィン、および酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリアクリルイソシアヌレートが挙げられ、これらは単独であるいは混合して使用される。ゴム状重合体としては(A)成分の(a')成分が使用される。官能基含有共重合体は、ゴム状重合体の存在下または非存在下で、これらの官能基含有ビニル系単量体と、他の共重合可能な単量体とを用いて乳化重合、溶液重合、懸濁重合などによって製造される。またこの際、重合に用いられる重合開始剤、分子量調節剤、乳化剤、分散剤、溶媒などとしては、通常これらの重合法で用いられるものをそのまま用いることが可能である。官能基含有共重合体中の官能基含有ビニル系単量体の含有量は、共重合体成分として、0.1~30重量%、好ましくは0.5~25重量%、さらに好ましくは

14

1~20重量%である。この官能基含有ビニル系単量体の使用量が、共重合体成分として(C)成分中に0.1重量%未満では、上記(A)成分と芳香族ポリエステルの(B)成分との相溶性が低下し、結果として耐衝撃性が低下するため好ましくない。一方30重量%を超えると成形熱安定性、成形加工性が低下するので好ましくない。

【0018】第1組成物

本発明の第1組成物中の各成分の組成割合について説明する。(A)成分の割合は、94.9~10重量%、好ましくは90~20重量%、さらに好ましくは80~30重量%であり、特に好ましくは51~68重量%である。(A)成分の割合が10重量%未満では、撓動性、寸法安定性が劣り、一方94.9重量%を超えると耐疲労性が劣るものとなる。また(B)成分の割合は、5~70重量%、好ましくは10~65重量%、さらに好ましくは15~60重量%であり、特に好ましくは30~40重量%である。(B)成分の割合が5重量%未満では、撓動性が劣り、一方80重量%を超えると剛性、耐熱性が劣るものとなる。また(C)成分の割合は、0.1~20重量%、好ましくは0.5~15重量%、さらに好ましくは1~10重量%であり、特に好ましくは2~9重量%である。(C)成分の割合が0.1重量%未満では耐衝撃性が劣り、一方20重量%を超えると撓動性、剛性、耐熱性が劣るものとなる。

【0019】第2組成物

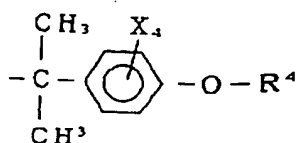
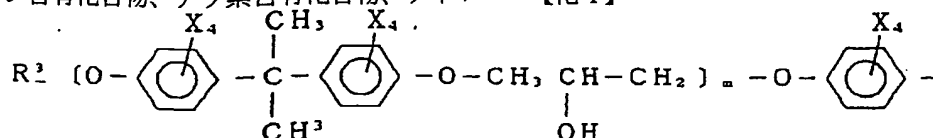
第2組成物は、上記(A)成分、(B)成分および(C)成分からなる上記第1組成物に、さらに得られる組成物の剛性を向上させるために、(D)無機充填剤を配合した熱可塑性樹脂組成物である。ここで本発明に使用される(D)無機充填剤としては、一般のゴム、樹脂などの重合体に使用される無機充填剤を使用することができる。(D)無機充填剤の形状としては、粉粒状、平板状、鎖片状、針状、球状、中空状または繊維状などが挙げられる。この(D)無機充填剤の具体例としては、硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、ケイソウ土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、金属粉、グラファイト、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、シリカ、カーボンブラックなどの粉粒状充填剤；雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、アルミフレークなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鎖片状充填剤；シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーン、軽石などの中空状充填剤；ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、ウイスキー、金属繊維、シリコンカーバイト繊維、アスベスト、ワラストナイトなどの鉱物繊維などの繊維状充填剤などを挙げることができる。好ましい無機充填剤は、グラファイト、タルク、カーボンブラック、雲母、アルミフレーク、黒鉛、ガラス繊維、炭素繊維である。これらの充填剤の表面は、本発明の効果をさらに高めるために、各種

の表面処理、例えばステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸またはこれらの金属塩、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはこれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有機チタネートなどを使用して、表面処理を施したものであってもよい。また、これらの無機充填剤は、1種単独であるいは2種以上を併用することもできる。

【0020】本発明の第2組成物中の各成分の組成割合について説明する。上記(A)成分、(B)成分および(C)成分からなる上記第1組成物100重量部に対し、(D)無機充填剤を1~40重量部、好ましくは2~35重量部、さらに好ましくは3~30重量部である。(D)無機充填剤の配合量が1重量部未満では、十分な剛性および硬度が得られず、一方40重量部を超えると、第1組成物の有する耐衝撃性、撓動性が低下するので好ましくない。(A)成分、(B)成分および(C)成分の好ましい割合は、上記第1組成物の記載と同じである。

【0021】第3組成物

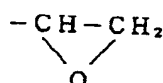
第3組成物は、上記(A)成分、(B)成分および(C)成分からなる上記第1組成物に、さらに得られる組成物の難燃性を向上させるために(E)難燃剤および(F)アンチモン化合物を配合した熱可塑性組成物である。次に、本発明に使用される(E)難燃剤としては、一般のゴム、樹脂などの重合体に使用される難燃剤を使用することができる。(E)難燃剤としては、ハロゲン含有化合物、リン含有化合物、チッ素含有化合物、ケイ*



【0023】【式中、mは平均重合度で1~100であり、Xは独立に水素原子、塩素原子または臭素原子を示し、i、j、k、pはそれぞれ1~4の整数であり、RおよびR'は、同一または異なり、-H、-CH₂、

【0024】

【化5】



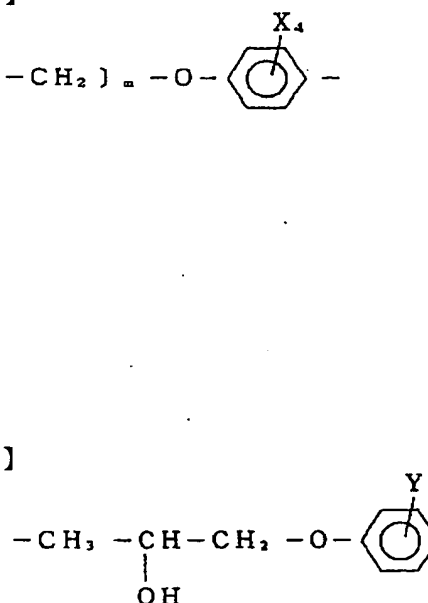
【0025】および

【0026】

* 素含有化合物などが挙げられる。これらの難燃剤について、例えば以下に列挙するものが挙げられる。すなわち、(E)難燃剤としては、まずテトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)などのテトラブロモビスフェノールA誘導体、ヘキサブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、ヘキサブロモシクロドデカンなどが挙げられる。また、(E)難燃剤として、例えばモノブロモフェノール、トリブロモフェノール、ペンタブロモフェノール、トリブロモクレゾール、ジブロモプロピルフェノール、テトラブロモビスフェノールS、塩化シアヌルなどを、重合により、あるいはこれらと上記ハロゲン化合物の群から選ばれた1種以上のハロゲン化合物との共重合により得られたオリゴマー型ハロゲン化合物が使用できる。さらに、(E)難燃剤として、テトラブロモビスフェノールAのポリカーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAとのポリカーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノールSのポリカーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノールSとビスフェノールSとのポリカーボネートオリゴマーなどが挙げられる。さらに、化4で表わされるハロゲン化エポキシオリゴマーなどが挙げられる。

【0022】

【化4】



【0027】(ここで、Yは臭素原子もしくは塩素原子、qは0~5の整数を示す)である。]

次に、本発明に使用される(F)アンチモン化合物としては、例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、リン酸アン

チモンなどが挙げられるが、好ましくは三酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウムである。

【0028】本発明の第3組成物中の各成分の組成割合について説明する。上記(A)成分、(B)成分および(C)成分からなる上記第1組成物100重量部に対し、(E)難燃剤を1~30重量部、好ましくは2~25重量部、さらに好ましくは5~20重量部、また(F)アンチモン化合物を0~15重量部、好ましくは0.5~10重量部、さらに好ましくは1~8重量部である。(E)難燃剤の配合量が1重量部未満では十分な難燃性が得られず、一方30重量部を超えると耐衝撃性、撓動性、熱安定性が低下するので好ましくない。また、(F)アンチモン化合物が15重量部を超えると、同様に耐衝撃性、撓動性が低下するので好ましくない。(A)成分、(B)成分および(C)成分の好ましい割合は、上記第1組成物の記載と同じである。また、必要に応じて各種の難燃剤を添加することができる。例えば酸化鉄、ホウ砂、メタホウ酸バリウム、酸化ジハコニアなどの1種または2種以上を用いることができる。難燃剤の配合量は、0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

【0029】第4組成物

第4組成物は、上記(A)成分、(B)成分および(C)成分からなる上記第1組成物に、さらに得られる組成物の剛性および難燃性を向上させるために(D)無機充填剤、(E)難燃剤および(F)アンチモン化合物を配合した熱可塑性組成物である。本発明に使用される(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)無機充填剤、(E)難燃剤および(F)アンチモン化合物および各成分の割合は第1組成物、第2組成物、第3組成物の記載と同じである。第1~第4組成物は必要に応じて各種の撓動付与剤、他の重合体などを添加することができる。撓動付与剤としては、ポリテトラフルオロエチレンなどのポリフッ化エチレン；二硫化モリブデンなどの硫化モリブデン；ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン4, 6などのナイロン；ポリオキシメチレン、ワラストナイト、チタン酸カリウム、マイカ、カーボンファイバー、炭化ケイ素ウィスカーなどが挙げられる。これらの撓動付与剤の添加効果を高めるための配合量は、第1組成物100重量部の割合に対して0.5~40重量部である。他の重合体としては、例えばポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、天然ゴムなどのジェン系ゴム；アクリルゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジェン共重合体、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのオレフィン系ゴム；スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンラジアルテレブロック共重合体などの芳香族ビニル-共役ジェン系ブロック共重合体；該

ブロック共重合体の水素化物；ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ゴム強化ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂(AES樹脂)、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン樹脂(MBS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸メチル-スチレン樹脂、アクリロニトリル-n-ブチルアクリレート-スチレン樹脂、(AAS樹脂)、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、PPS樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、PPO樹脂、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ゴム変性PPO樹脂、スチレン-マレイミド系共重合体、ゴム変性スチレン-マレイミド系共重合体、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなどが挙げられる。さらに、本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じてガラス繊維、金属繊維、全芳香族ポリアミド繊維などの繊維状充填剤、その他の各種顔料、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを添加することができる。本発明の難燃性樹脂組成物の配合方法は特に制限されるものではないが、例えばヘンシェルミキサー、タンブラーなどで混合し、さらにバッチニーダー、パンバリーミキサー、単軸または2軸スクリュウ押出機で熔融混合する方法などが挙げられる。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り重量部および重量%である。また、実施例中、各種の測定項目は、下記に従った。

平均粒子径

分散粒子の平均粒子径は、あらかじめ乳化状態で合成したラテックスの粒子径がそのまま樹脂中の分散粒子の粒子径を表わすことを電子顕微鏡で確認したので、ラテックス中の分散粒子の粒子径を光散乱法で測定した。測定機器は、大塚電子(株)製、LPA-3100を使用し、70回積算でキュムラント法を用い、粒子径を計算した。

グラフト率

材料1gを精秤採取し、これにアセトン20ccを加え、10時間振とうさせ、その後、回転数20,000rpmの遠心分離機を用いて可溶分と不溶分を分離し、不溶分を真空乾燥機で乾燥し、不溶分(X)を得た。一方、重合組成と重合転化率から不溶分(X)中のゴム量(R)を算出し、次式よりグラフト率を求めた。

$$\text{グラフト率}(\%) = [(X) - (R)] \times 100 / (R)$$

極限粘度

前記可溶分を真空乾燥機を用いて乾燥し、溶媒であるメチルエチルケトンに溶解し、30℃の温度条件によりウベローデ型粘度計で測定した。

アイゾット衝撃強度

ASTM D256に準拠し、肉厚1/4"、23℃、ノッチ付きの試験条件で測定した。単位は、kg・cm/cmである。

動摩擦係数

鈴木式摺動試験機を使用し、相手材としてはスチール(S45C)を用いた。試験片は、外径25.6mm、内径20.0mmの中空円筒状のものを用い、相手材も同様の形状のものを用いた。動摩擦係数の測定条件は、室温23℃、湿度50%の雰囲気中で荷重0.5kg、走行速度50cm/秒、走行距離3kmで測定し、動摩擦係数および摩擦量を測定した。動摩擦係数は、次式によって算出する。

$$\mu = \{3 \times F \times (r_2^2 - r_1^2)\} / \{P \times (r_2^3 - r_1^3)\}$$

(式中、μは動摩擦係数、Fはロードセルに与える力、Pは荷重、Rはロードセルまでのアーム長、r₁は内径、r₂は外径を表わす。)

難燃性

難燃性の試験は、Underwriters Laboratories Inc. Sub jet-94 (UL-94)で評価した。すなわち、規格による垂直試験において、1/8"×1/2"×5"の試験片を5本用いて、それぞれについてブンゼンバーナーによる10秒間の着火を2回行ない、炎の持続時間の平均が5秒以下(各10秒以下)で、消炎後の燃焼光の消滅が10秒以下、延焼性滴下のないものをV-0とし、燃焼持続時間が平均25秒以下(各30秒以下)で、燃焼滴下のないものをV-1、あるものをV-2とし、燃焼性を示した。

流動性(メルトフローレート:MFR)

MFRはASTM D1238に準拠し、220℃、荷重10kgで測定した。単位はg/10分である。

耐熱性(加熱変形温度)

加熱変形温度はASTM D648に準拠し、肉厚1/2"(アニール無し)、荷重18.6kgで測定した。単位は℃である。

耐疲労性

耐疲労性は、汽車式疲労試験機を使用し、ダンベル試験片(幅29mm、肉厚3mm、ノッチ深さ2.54mm)で1,000サイクル/minで切断するまでの回数を測定した。

曲げ弾性率

曲げ弾性率は、ASTM D790に準拠し、曲げ速度15mm/minで測定した。単位はkg/cm²である。

る。

【0031】参考例1(ポリオルガノシロキサンR-1の製造)

p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン1.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン98.5部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸留水300部中に入れ、ホモキサーにより3分間攪拌して乳化分散させた。この混合液を、コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90℃で6時間加熱し、5℃で24時間冷却することによって縮合を完結させた。得られたポリオルガノシロキサン中のオクタメチルシクロテトラシロキサンの縮合率は92.8%であった。このポリオルガノシロキサンラテックスを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和した。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの平均粒子径は、2,800オングストロームであった。

参考例2(ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂の製造)

攪拌機を備えた内容積7リットルのガラス製フラスコに、イオン交換水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、水酸化カリウム0.01部、t-ドデシルメルカプタン0.1部および参考例1のポリオルガノシロキサンラテックスを各種ビニル系モノマーからなるバッチ重合成分を加え、攪拌しながら昇温した。温度が45℃に達した時点で、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第1鉄0.003部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート・二水塩0.2部およびイオン交換水15部よりなる活性剤水溶液、ならびにジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド0.1部を添加し、1時間反応を続けた。その後、イオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、水酸化カリウム0.02部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド0.2部および表1に示す割合の各種ビニル系モノマーよりなるインクレメント重合成分の混合物を、85℃で3時間にわたって連続的に添加し、反応を続けた。添加終了後、さらに攪拌しながら1時間反応を続けたのち、2,2-メチレンビス(4-エチレン-6-tert-ブチルフェノール)0.2部を添加し、反応生成物をフラスコより取り出した。次いで、塩化カリウム2部を用いて生成物を凝固させ、脱水、水洗、乾燥を行なって、粉末状の熱可塑性樹脂A-1-(1)~(3)を回収した。表1に重合転化率、グラフト率、極限粘度[η]を示す。

【0032】

【表1】

	A-1-(1)	A-1-(2)	A-1-(3)
<u>バッチ重合仕込み組成 (部)</u>			
R-1	40	40	40
スチレン	15	5	5
アクリロニトリル	5	5	5
メタクリル酸メチル	—	10	—
フェニルマレイミド	—	—	10
<u>インクレメント重合仕込み組成 (部)</u>			
スチレン	30	20	20
アクリロニトリル	10	10	10
メタクリル酸メチル	—	10	—
フェニルマレイミド	—	—	10
重合転化率 (%)	98.7	95	94
グラフト率 (%)	96	95	95
極限粘度 (dl/g)	0.51	0.50	0.50

【0033】参考例3

表2に示すビニル系モノマーをイオン交換水100部、
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、過硫酸カ
リウム1部を使用し、70℃で乳化重合させたのち、塩
化カルシウム2部を用いて凝固させ、脱水、水洗、乾燥*

*を行なって粉末状のビニル系 (共) 重合体A-2-

(1) ~ (3) を得た。結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

	A-2-(1)	A-2-(2)	A-2-(3)
<u>仕込み組成 (部)</u>			
スチレン	75	60	60
アクリロニトリル	25	20	20
メタクリル酸メチル	—	20	—
フェニルマレイミド	—	—	20

【0035】参考例4 [(A-2) 成分、(B) 成分、
(C) 成分、(D) 成分、(E) 成分および (F) 成分
の調製]

(A-2) 成分 (熱可塑性樹脂組成物) :

無水マレイン酸-スチレン共重合体; 電気化学 (株) 製
MS-NA

(B) 成分 (PBT樹脂) :

PBT- (1) ポリプラスチック (株) 製
ジュラネックス 101FP $[\eta] = 0.50$

PBT- (2) ポリプラスチック (株) 製
ジュラネックス 600FP $[\eta] = 1.00$

PBT- (3) ポリプラスチック (株) 製
ジュラネックス 800FP $[\eta] = 1.40$

(C) 成分 (官能基含有共重合体) :

官能基含有共重合体 (1)

スチレン-アクリロニトリル-グリシジルメタクリレ
ート共重合体 (各比率63/27/10重量%)

官能基含有共重合体 (2)

スチレン-アクリロニトリル-2-ビニル-2-オキサ
ゾリン共重合体 (各比率63/27/10重量%)

官能基含有共重合体 (3)

ブタジエン-スチレン-アクリロニトリル-グリシジル
メタクリレート共重合体 (各比率40/35/15/1
0重量%) -ポリブタジエンにスチレン、アクリロニ
トリル、グリシジルメタクリレートをグラフトした重合
体。

官能基含有共重合体 (4)

エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (各比率
90/10重量%)

40 官能基含有共重合体 (5)

スチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体
(各比率63/27/10重量%)

官能基含有共重合体 (6)

スチレン-アクリロニトリル-2-ヒドロキシエチルア
クリレート共重合体 (各比率63/27/10重量%)

官能基含有共重合体 (7)

スチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸アミノエチ
ル共重合体 (各比率63/27/10重量%)

官能基含有共重合体 (8)

50 スチレン-アクリロニトリル-無水マレイン酸共重合体

23

(各比率63/27/10重量%)

(D)成分(無機充填剤):

CF(カーボン繊維):旭ファイバークラス(株)製
A9000GF(ガラス繊維):日本電気硝子(株)製 ECS-
03-T-34GB(ガラスビーズ):東芝パロティニ(株)製 G
B371C-PN

AF(アルミフレーク):日本経金属(株)製

(E)成分(難燃剤):

テトラプロモビスフェノール-A(TBA):

エチル(株)製 SAYTEX RB-100

テトラプロモビスフェノール-A-オリゴマー(TBAオ
リゴマー):

24

* 帝人化成(株)製 ファイヤガード7500

プロム化エポキシオリゴマー:

大日本インキ(株)製 プラサームEC20

(F)成分(アンチモン化合物):

三酸化アンチモン:日本精鉱(株)製 ATOX-S

【0036】実施例1~33、比較例1~10

表3~7に示す配合処方で、各成分を、内径50mmの
押出機で温度200~240℃にて熔融混練りし、ペレ
ットを作製した。このペレットを5オンス射出成形機10 [東芝(株)製、IS-80A]を用い、成形温度22
0℃で成形して試験片を作成し、その物性を評価した。

結果を表3~7に示す。

【0037】

【表3】

配合処方(部)	例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(A)成分:													
A-1-(1)	25	25	25	40	25	25	25	25	30	25	25	25	25
A-1-(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-1-(3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-2-(1)	19	19	19	21	19	19	19	19	29	19	19	19	19
A-2-(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-2-(3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
加水マレイン酸-スチレン共重合体	-	-	-	-	-	-	19	-	-	-	-	-	-
(B)成分:													
PBT-(1)	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBT-(2)	-	50	-	35	50	50	50	50	35	50	50	50	50
PBT-(3)	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)成分:													
官能基含有共重合体(1)	6	6	6	4	6	6	6	6	6	6	6	6	6
官能基含有共重合体(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
官能基含有共重合体(3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
官能基含有共重合体(4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
官能基含有共重合体(5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
評価結果													
衝撃係数(相手材:S45C)	0.19	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.20	0.19	0.19
摩耗量(mm)	0.16	0.13	0.10	0.17	0.18	0.18	0.19	0.15	0.12	0.13	0.14	0.14	0.14
耐疲労性	1×10 ⁴	9×10 ⁴	5×10 ³	8×10 ⁴	5×10 ⁴	5×10 ⁴	3×10 ⁴	8×10 ⁴	2×10 ⁴	1×10 ⁴	8×10 ⁴	9×10 ⁴	1×10 ⁵
アイソット衝撃強度	7	9	10	7	7	7	7	8	15	10	10	9	10
MFR	89	17	9	20	-	-	-	-	22	25	15	17	23
加熱成形温度	91	87	86	93	-	-	-	-	93	92	91	88	91
曲げ弾性率	22700	22500	22700	25900	-	-	-	-	24300	23500	21500	21000	23300
熱特性(UL-94)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	実 施 例			比 較 例			
	1 4	1 5	1 6	1	2	3	4
配合処方(部)							
(A)成分:							
A-1-(1)	25	25	25	25	—	25	25
A-1-(2)	—	—	—	—	—	—	—
A-1-(3)	—	—	—	—	—	—	—
A-2-(1)	19	19	19	75	—	25	—
A-2-(2)	—	—	—	—	—	—	—
A-2-(3)	—	—	—	—	—	—	—
無水マレイン酸-スチレン共重合体	—	—	—	—	—	—	—
(B)成分:							
PBT-(1)	—	—	—	—	—	50	50
PBT-(2)	50	50	50	—	100	—	—
PBT-(3)	—	—	—	—	—	—	—
(C)成分:							
官能基含有共重合体(1)	—	—	—	—	—	—	25
官能基含有共重合体(6)	6	—	—	—	—	—	—
官能基含有共重合体(7)	—	6	—	—	—	—	—
官能基含有共重合体(8)	—	—	6	—	—	—	—
評価結果							
動摩擦係数(相手材:S45C)	0.19	0.19	0.19	0.27	0.31	0.24	0.31
摩 耗 量 (mg)	0.14	0.14	0.14	0.43	0.47	0.20	0.23
耐 疲 勞 性	1×10^6	1×10^6	9×10^4	6×10^3	2×10^6	—	—
アイソット衝撃強度	9	8	8	9	6	3	—
MFR	21	20	19	—	—	—	—
加熱変形温度	88	88	91	97	64	93	75
曲げ弾性率	22500	21500	23300	—	—	—	—
難燃性(UL-94)	—	—	—	—	—	—	—

【0039】

* * 【表5】

	実 施 例							比 較 例	
	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1	2 2	2 3	5	6
配合処方(部)									
(A)成分:									
A-1-(1)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
A-2-(1)	19	19	19	19	19	19	19	69	19
(B)成分:									
PBT-(2)	50	50	50	50	50	50	50	0	50
(C)成分:									
官能基含有共重合体(1)	6	—	6	6	6	6	6	6	6
官能基含有共重合体(2)	—	6	—	—	—	—	—	—	—
(D)成分:									
CF	—	—	—	—	6	—	—	—	—
GF	20	20	10	6	—	—	—	20	50
GB	—	—	—	—	—	6	—	—	—
AF	—	—	—	—	—	—	6	—	—
評価結果									
動摩擦係数(相手材:S45C)	0.45	0.44	0.42	0.38	0.31	0.36	0.37	0.43	測定不可
摩 耗 量 (mg)	0.42	0.40	0.35	0.25	0.20	0.27	0.29	1.37	測定不可
アイソット衝撃強度	10	9	10	11	10	7	5	4	8
加熱変形温度	133	132	130	125	127	98	98	126	—
曲げ弾性率	51700	51500	40300	30500	39000	24500	28000	61300	—

【0040】

【表6】

27

28

	実 施 例					比較例
	24	25	26	27	28	7
配合処方(部)						
(A)成分:						
A-1-(1)	25	25	25	25	25	25
A-2-(1)	62	62	62	62	62	72
(B)成分:						
PBT-(2)	10	10	10	10	10	0
(C)成分:						
官能基含有共重合体(1)	3	-	3	3	3	3
官能基含有共重合体(2)	-	3	-	-	-	-
(E)成分:						
TBA	15	15	-	-	25	15
TBAオリゴマー	-	-	15	-	-	-
プロモ化エポキシオリゴマー	-	-	-	15	-	-
(F)成分:						
三酸化アンチモン	4	4	4	4	0	4
評価結果						
動摩擦係数(相手材:S45C)	0.30	0.31	0.31	0.31	0.29	0.39
摩 耗 量 (mg)	0.24	0.23	0.25	0.25	0.23	0.85
アイソット衝撃強度	11	10	10	10	12	7
難燃性(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0041】

* * 【表7】

	実 施 例					比 較 例		
	29	30	31	32	33	8	9	10
配合処方(部)								
(A)成分:								
A-1-(1)	25	25	25	25	25	25	25	25
A-2-(1)	51	51	51	51	51	51	51	71
(B)成分:								
PBT-(2)	20	21	20	20	20	20	20	0
(C)成分:								
官能基含有共重合体(1)	4	-	4	4	4	4	4	4
官能基含有共重合体(2)	-	4	-	-	-	-	-	-
(D)成分:								
CF	-	-	-	-	20	-	-	-
GF	20	20	20	20	-	20	20	20
GB	-	-	-	-	-	-	-	-
CB1	-	-	-	-	-	-	-	-
(E)成分:								
TBA	18	18	-	-	18	18	40	18
TBAオリゴマー	-	-	18	-	-	-	-	-
プロモ化エポキシオリゴマー	-	-	-	18	-	-	-	-
(F)成分:								
三酸化アンチモン	4	4	4	4	4	20	0	4
評価結果								
動摩擦係数(相手材:S45C)	0.38	0.39	0.40	0.40	0.38	測定不可	融着	0.48
摩 耗 量 (mg)	0.40	0.39	0.41	0.41	0.38	測定不可	測定不可	1.45
アイソット衝撃強度	6	6	6	6	7	8	5	2
加熱変形温度	109	108	118	119	120	118	117	107
曲げ弾性率	62000	61500	61000	61000	68000	-	-	65300
難燃性(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0042】表3、4の実施例1~16は、本発明の第1組成物であり、摺動性(動摩擦係数および摩耗量)および耐疲労性が極めて優れており、強度特性(アイソット衝撃強度、曲げ弾性率)、成形加工性(メルトフローレート)、耐熱性(加熱変形温度)も良好である。これに対し表4の比較例1は、(A)成分の熱可塑性樹脂のみの組成物であるが、摺動性、耐疲労性が極めて劣る。比較例2は、(B)成分のPBT樹脂のみであるが、摺動性、耐熱性が極めて劣る。比較例3および4は、(C)成分のグラフト体が本発明の範囲外であるが、前

者では摺動性、耐衝撃性が、後者では摺動性、耐熱性が劣る。したがって、(A)成分と(B)成分の組み合わせにより、各々単身よりも相乗効果的に摺動性が良好となり、また耐疲労性が(B)成分の効果により(A)成分よりも優れることが判る。さらに(C)成分の組み合わせにより、摺動性および耐衝撃性が向上することが判る。すなわち本発明の第1組成物の目的を達成するには、本発明の構成条件および範囲を満たすことが必須である。表5の実施例17~23は、本発明の第2組成物であり、摺動性(動摩擦係数および摩耗量)、強度特性

(剛性)、耐熱性(加熱変形温度)が優れている。これに対して比較例 5 は、(B)成分の P B T 樹脂が無添加の場合であるが、実施例 10 に比し、摩耗量が多くて摺動性が極めて劣り、また耐衝撃性が低い。比較例 6 は、(D)成分の G F が特許請求範囲外のため摺動性が極端に劣り、測定不可能である。したがって、本発明の第 2 組成物の目的を達成するためには、本発明の構成要件および範囲を満たすことが必須である。表 6 の実施例 24 ~ 28 は、本発明の第 3 組成物であり、摺動性(動摩擦係数および摩耗量)、難燃性および耐衝撃性が優れる。これに対して比較例 7 は、(B)成分の P B T 樹脂が無添加の場合であるが、摺動性が極端に劣る。したがって、本発明の第 3 組成物の目的を達成するためには、本発明の構成要件および範囲を満たすことが必須である。表 7 の実施例 29 ~ 33 は、本発明の第 4 組成物であり、摺動性(動摩擦係数および摩耗量)、強度特性(剛性)、耐熱性(加熱変形温度)および難燃性が優れている。これに対して比較例 8 および 9 は、(F)成分の三酸化アンチモンおよび(E)成分の難燃剤が特許請求範*

* 囲外のため、摺動性が極端に劣り測定不可能である。また、比較例 10 は、(B)成分の P B T 樹脂が無添加の場合であるが、摺動性が極端に劣る。したがって、本発明の第 4 組成物の目的を達成するためには、本発明の構成要件および範囲を満たすことが必須である。

【0042】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形収縮が小さく、かつ十分な摺動性、耐疲労性、さらには剛性および/または難燃性を兼ね備えており、電気製品、複写機、O A 機器などのシャーシー、各種ギヤー、軸受け、ローラーなどの内部部品および機構部品に好適であり、現在、種々の理由で樹脂化が困難とされるこれらの部品に適用することができる。さらに耐汚染性にも優れていることから、電気製品、複写機、O A 機器などのハウジング、カバーなどに好適に使用でき、かつ、シャーシー、軸受けなどとの一体化部品にも使用できるので、工程削減、軽量化、コストダウンにつながり、その工業的意義は極めて大である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 L 51/04	L K X			
	L K Y			
67/02	L P B			
101/00	L S Y			
//(C O 8 L 51/08				
51:04				
67:02				
101:02)				
(72)発明者 古山 建樹				
東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日本合				
成ゴム株式会社内				